

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 256 595 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.11.2002 Patentblatt 2002/46

(51) Int Cl.7: **C08G 18/10**, **C09J 175/04**,
C08K 3/04, **C08K 3/26**

(21) Anmeldenummer: **01111158.0**

(22) Anmeldetag: **10.05.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co.**
CH-8048 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Pfenninger, Ueli**
8804 Au (CH)

• **Stadelmann, Ursula**
8046 Zürich (CH)
• **Külling, Annemarie**
8404 Winterthur (CH)

(74) Vertreter: **Blum, Rudolf Emil Ernst et al**
c/o E. Blum & Co
Patentanwälte
Vorderberg 11
8044 Zürich (CH)

(54) **Klebstoff, gefüllt mit oberflächenbehandelter Kreide und Russ**

(57) Beschrieben wird eine Klebstoffzusammensetzung, die ein spezielles silanvernetzendes Polymer sowie feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat und Russ enthält. Bezogen auf auf 100 g Polymer sind von 20 bis 50 ml feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat und Russ vorhanden und das Volumen-Verhältnis von feinteiligem beschichtetem Calciumcarbonat und Russ

liegt zwischen 70/30 und 30/70.

Eine solche Klebstoffzusammensetzung zeichnet sich aus durch gute mechanische Eigenschaften, einen hohen elektrischen Durchgangswiderstand und eine gute Applizierbarkeit.

EP 1 256 595 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft gefüllte Klebstoffe, insbesondere gefüllte silanvernetzende Klebstoffe.

5 **Stand der Technik**

[0002] Kunststoffe aus Polyurethan sind schon lange bekannt als speziell geeignete Materialien für Klebeanwendungen, welche hohe Flexibilität bei gleichzeitig guten Festigkeiten erfordern. Einkomponentige Systeme, bei welchen Isocyanatendgruppen des Polyurethan-Polymers mit Luftfeuchtigkeit reagieren, wodurch das Polymer vernetzt wird, weisen den Vorteil der einfachen Anwendbarkeit auf, da kein Dosieren der zweiten Komponente und kein Mischvorgang erforderlich sind. Solche Systeme finden verbreitet Anwendung als Kleb- und Dichtstoffe in der Industrie und im Bau. Eine Weiterentwicklung dieser Polyurethan-Polymere besteht darin, als funktionelle Gruppen anstelle der Isocyanatgruppen Silangruppen einzuführen, welche ebenfalls mit Luftfeuchtigkeit zu Si-O-Si Bindungen vernetzen. Die Herstellung silanvernetzender Polyurethan-Polymere durch die Umsetzung der endständigen Isocyanatgruppen mit mercapto- oder aminofunktionellen Silanen wird z.B. in US 3,632,557 (Union Carbide) und US 5,364,955 (Bayer) beschrieben. US 3,632,557 (Union Carbide) beschreibt die Herstellung silanvernetzender organischer Polymere, indem endständige Isocyanatgruppen von Polyurethan-Prepolymeren mit mercapto- oder aminofunktionellen Silanen umgesetzt werden. Diese Polymere können u.a. einen Füllstoff enthalten. Als Beispiele sind weder Calciumcarbonat noch Russ aufgezählt.

[0003] Aufgrund dieser Patentschrift lassen sich zwar silanvernetzende Polyurethan Kleb- und Dichtstoffe herstellen, die auf diesem Weg erreichbaren mechanischen Werte für Formulierungen mit marktauglichen Rohstoffkosten bewegen sich aber in der Größenordnung 1.5 MPa Zugfestigkeit und 150% Bruchdehnung, was für eine Anwendung als Klebstoff in der Automobilindustrie nicht genügt.

[0004] US 5,364,955 (Bayer) beschreibt für die Herstellung silanvernetzender Polyurethan Polymere spezielle sekundäre Aminosilane (Asparaginsäureester-Derivate), welche an Polyurethan Prepolymere mit Isocyanat-Endgruppen angehängt werden. Die silanendständigen Polymere können verwendet werden für die Formulierung von dichtenden Materialien. Hinweise auf speziell geeignete Füllstoffe zur Erreichung spezieller Eigenschaften sind nicht erwähnt.

[0005] Der Vorteil der Vernetzung über Silangruppen besteht darin, dass einerseits bei der Vernetzung kein CO₂ gebildet wird, welches unter Umständen zu störenden Blasen im Klebstoff führen kann, und dass andererseits der Anwender nicht mit potentiell gesundheitsschädlichen monomeren Isocyanaten in Berührung kommt.

[0006] Neben diesen in bezug auf die Füllstoffe unspezifischen Dokumenten gibt es bereits Arbeiten, die sich mit der Erzielung spezieller Eigenschaften durch Verwendung spezifischer Füllstoffe befassen.

[0007] US 6,001,946 (Witco) beschreibt mehr oder weniger dieselben auf Asparaginsäureester-Derivate von aminofunktionellen Silanen basierenden silanendständigen Polyurethan-Polymere wie US 5 364 955. Als verstärkende Füllstoffe werden "fumed silica", gefälltes Siliciumdioxid und Calciumcarbonat aufgezählt, wobei behandeltes Calciumcarbonat mit einer Teilchengröße von 0.07 bis 4 Mikrons Teilchengröße als bevorzugter Füllstoff bezeichnet wird. Diese Füllstoffe können allein oder als Füllstoffkombination eingesetzt werden. Als bevorzugte Füllstoffmenge werden 80 bis 150 Teile bezogen auf 100 Teile Polymer erwähnt. Auf der Grundlage dieses Patenten lassen sich Klebstoffe mit Zugfestigkeiten von ca. 1.5 MPa bei ca. 300 % Dehnung erreichen. Solche Klebstoffe sind nicht fest genug für die Anwendung in der Automobilindustrie.

[0008] EP 0 676 403 (Witco) beschreibt silanendständige Polyurethan Polymere, welche arylaminofunktionelle Silane enthalten. Dichtstoffe, die auf diesen Polymeren basieren, sollen höhere Dehnung, höhere Flexibilität und tieferes Elastizitätsmodul aufweisen als der damalige Stand der Technik. Als bevorzugte Calciumcarbonat-Füllstoffe werden behandelte Typen mit Teilchengrößen von 0.05 bis 10 Mikrons in einer Menge bis zu 100 Teile pro 100 Teile Polymer beschrieben. Auf der Grundlage dieser Patentschrift lassen sich Klebstoffe mit Zugfestigkeiten von etwa 2.8 MPa bei 300% Dehnung erreichen. Diese Zugfestigkeit ist immer noch zu tief für die Anwendung in der Automobilindustrie. Ferner hat sich gezeigt, dass silanvernetzende Polyurethan-Polymere, welche Phenylaminosilan enthalten, im ausgehärteten Zustand eine schlechte Alterungsbeständigkeit bei Wärmelagerung aufweisen.

[0009] US 5,703,146 (Kaneka) beschreibt Dichtmassen, die aufgebaut sind auf 100 Teilen silanendständigem Oxypropylen-Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung, 100 bis 200 Teilen Calciumcarbonat, das eine Teilchengröße von höchstens 0.5 Mikron aufweist und mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt ist, und mehreren weiteren Zusätzen. Das Polymer hat einen Anteil an der Gesamtmasse von 15 - 35 %. Durch die Kombination des Polymers mit der engen Molekulargewichtsverteilung und damit tiefer Viskosität mit dem feinteiligen beschichteten Calciumcarbonat wird bei guter Auspressbarkeit genügend Standfestigkeit erhalten, aber keine ausreichend hohen Zugfestigkeiten.

[0010] US 4,222,925 (Inmont Corporation) beschreibt einen Klebstoff mit schneller Härtungsgeschwindigkeit und hoher Festigkeit, der im Automobilbau zum Einkleben von Windschutzscheiben in Kombination mit einem Primer eingesetzt wird. Der Klebstoff ist aufgebaut auf einem silanendständigen Polyurethan-Polymer (hergestellt wie in US 3,632,557 beschrieben), einem speziellen aminofunktionellen Silan und Russ mit einem Wassergehalt von höchstens

0.05%. Durch die Zugabe von getrocknetem Russ soll die mechanische Festigkeit des Klebstoffes stark erhöht werden. Allgemeine Angaben über die Menge Russ, die eingesetzt wird, sind keine vorhanden, doch wird in Beispiel 2 der Einsatz von 35 Teilen Russ auf 100 Teile Polymer offenbart, was zu sehr hohen mechanischen Werten führt. Eine Klebstoff-Formulierung mit einem Gesamtanteil von 73% Polymer in der Formulierung ist für einen praxistauglichen Einsatz jedoch zu teuer.

[0011] WO 99/55755 (Essex) beschreibt eine Methode zum Einkleben von Fenstern in eine Struktur. Der verwendete Klebstoff basiert auf einem silanendständigen Oxyalkylen Polymer, einem silanendständigen Polyurethan-Polymer, oder ähnlichen silanendständigen Systemen. Das Polymer weist bevorzugt einen Anteil an der Gesamtmasse des Klebstoffes von 45 bis 85 % auf, enthält einen Zinnkatalysator in einer bevorzugten Menge von 0.1 bis 0.4 %, ein spezielles aminofunktionelles Silan und andere Additive. Russ, Calciumcarbonat und andere verstärkende Füllstoffe werden als mögliche Additive aufgezählt, wobei Russ als einziger eingesetzter verstärkender Füllstoff bevorzugt ist. Bevorzugt ist eine Menge verstärkender Füllstoff von 20 bis 33 % bezogen auf die gesamte Klebstoffmasse, wobei Zusammensetzungen mit Zugfestigkeiten von bis zu 1028 psi (= 7.1 MPa) offenbart sind. Durch den hohen Russanteil im Klebstoff kann mit diesen Klebstoffen der geforderte hohe elektrische Durchgangswiderstand für Verklebungen in der Automobilindustrie nicht erreicht werden.

[0012] Es ist auch bereits bekannt als Zusatz zu silanvernetzenden Polymeren sowohl feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat als auch Russ zu verwenden.

[0013] EP 0 819 749 (Simson) beschreibt silanvernetzende Kleb- und Dichtstoffe mit hohem elektrischem Widerstand, die für industrielle Applikationen, wie das Einkleben von Auto-Windschutzscheiben oder insbesondere als Kleb- und Dichtstoff für elektrische Geräte, geeignet sind. Diese Kleb- und Dichtstoffe müssen folgende Komponenten enthalten: Silanendständiges Polymer, Vernetzungskatalysator, Trocknungsmittel, Haftvermittler und Rheologie-Controller, wobei 25% bis 55% der Zusammensetzung in Form eines Calciumcarbonat-Füllstoffes vorliegen können. Beim Einsatz gefällter, mit Fettsäure beschichteter Calciumcarbonattypen soll die Viskosität der Zusammensetzung erhöht, sowie die Standfestigkeit und - bei Wahl einer Mischung aus gefälltem und ungefälltem Calciumcarbonat - die mechanische Festigkeit verbessert werden. Russ, in einer Menge von 0.2 bis 5 % bezogen auf die gesamte Masse, ist als Pigment erwähnt.

[0014] EP 0 931 800 (Witco Corp.) beschreibt Dichtstoffe mit verbesserten mechanischen Werten, guter Aushärtungsgeschwindigkeit, wenig Oberflächenklebrigkeit und nicht zu hoher Viskosität. Diese basieren auf einem silanendständigen Polyurethan-Prepolymer, welches hergestellt wird durch umsetzen eines OH-endständigen Polyurethan-Prepolymers, mit einem isocyanatfunktionellen Silan. Als mögliche verstärkende Füllstoffe werden "fumed silica", "precipitated silica" und Calciumcarbonat genannt, wobei - um noch weiter zu verstärken - Russ als Hauptfüllstoff vorgeschlagen wird. Behandelte Calciumcarbonate mit Teilchengrößen von 0.07 bis 4 Mikrons sind bevorzugte Füllstoffe. Die Füllstoffe können alleine oder in Kombination verwendet werden, wobei als bevorzugte Füllstoffmenge 80 bis 150 Teile pro 100 Teile Polymer angegeben werden. Die in den Beispielen maximal erreichte Zugfestigkeit beträgt 2.7 MPa.

[0015] Keinem dieser Dokumente ist ein Hinweis zu entnehmen, wie eine Klebstoff-Zusammensetzung auf Basis eines silanteminierten Polymers aufgebaut sein muss, um den in der Automobilindustrie gestellten Anforderungen zu genügen. Keines dieser Dokumente legt nahe, dass bei Verwendung eines speziellen Typs silanteminierten Polymeren, nämlich spezieller silanvernetzender Polyurethan-Prepolymere, ein Bereich existiert, in dem die silanvernetzenden Polyurethan-Prepolymere mit einer Kombination aus feinteiligem beschichtetem Calciumcarbonat und Russ derart gefüllt werden können, dass die für die Herstellung von Klebstoffen für die Automobilindustrie notwendigen Eigenschaften erhalten werden. Diese Eigenschaften sind - aufgrund der starken mechanischen Belastungen der Klebschicht - eine hohe Festigkeit des Klebstoffes bei guter Flexibilität und - um eine korrosionsbeständige Verklebung verschiedenartiger Metalle zu erreichen - ein hoher elektrischer Durchgangswiderstand des ausgehärteten Klebstoffes. Diese Eigenschaften sind, näher spezifiziert,

- eine Zugfestigkeit von mindestens 4.5 MPa,
- eine Bruchdehnung von mindestens 250 %,
- ein elektrischer Durchgangswiderstand von mindestens 10^8 Ohm cm, sowie
- eine gute Applizierbarkeit, und dies alles bei
- nicht zu hohen Rohstoffkosten.

[0016] Ein hoher elektrischer Durchgangswiderstand ist auch wichtig, da eine zu gute Leitfähigkeit der Klebschicht Störungen des Radioempfangs beim Einkleben von Heckscheiben mit eingebauten Antennen verursachen kann.

[0017] Eine weitere Voraussetzung für einen praxistauglichen Klebstoff ist seine gute Applizierbarkeit. Das heisst, der unausgehärtete Klebstoff muss im Reparaturfall mit vernünftigem Kraftaufwand aus der Kartusche auspressbar sein. Die Auspresskraft aus der Kartusche durch eine Öffnung mit 5 mm Durchmesser sollte einen Wert von 2000 N nicht überschreiten.

[0018] Des weiteren dürfen die Rohstoffkosten eines praxistauglichen silanvernetzenden Polyurethanklebstoffes ei-

ne gewisse Grenze nicht überschreiten. Formulierungen, welche einen hohen Polymeranteil von 70% oder mehr haben, sind deshalb nicht marktauglich.

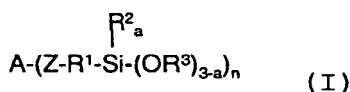
[0019] Alle diese Anforderungen zu erfüllen ist mit einem silanvernetzenden Klebstoff nach dem heutigen Stand der Technik nicht möglich.

[0020] Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass sich silanvernetzende Polyurethanklebstoffe formulieren lassen, welche die vorher genannten Anforderungen für das Verkleben von Bauteilen in der Automobilindustrie erfüllen, indem ein spezielles, silanvernetzendes Polyurethan-Polymer in einem festgelegten Bereich mit feinteiligem beschichtetem Calciumcarbonat und Russ kombiniert wird.

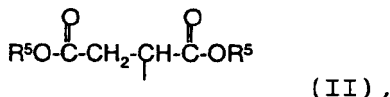
Kurze Beschreibung der Erfindung

[0021] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Klebstoffe, welche die oben gestellten Anforderungen erfüllen können. Solche erfindungsgemässen Klebstoffe enthalten die folgenden drei Bestandteile:

a) silanvernetzendes Polyurethan Polymer, aufgebaut nach der folgenden Formel (I):

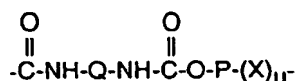


wobei R¹ für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, linear oder verzweigt, steht,
R² für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,
R³ für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht,
a für 0 oder 1 steht,
Z für einen Schwefel oder ein NR⁴ steht, wobei R⁴ für ein Wasserstoffatom oder einen organischen Rest steht, beispielsweise eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, oder eine Verbindung mit Estergruppen wie beispielsweise eine Gruppierung der Formel (II)



wobei R⁵ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht,
n eine Zahl von 2 bis 4 bedeutet,
und A für einen Rest eines Polyurethan-Prepolymers mit der Funktionalität n steht,
b) feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat, wobei darunter mit Fettsäure behandelte Calciumcarbonate mit einer Teilchengrösse von 0.05 bis 1 Mikron verstanden werden, mit einer Dichte von ca. 2.6 - 2.7 g/ml, und
c) Russ, wobei Typen mit einer grossen Oberfläche bevorzugt werden, mit einer Dichte von ca. 1.8 g/ml, wobei auf 100 g Polymer a) 20 bis 50 ml Füllstoffe b) + c) vorhanden sind, und das Volumen-Verhältnis von b) zu c) zwischen 70/30 und 30/70 liegt.

[0022] Vorzugsweise steht A für einen Polyurethanrest, der erhältlich ist durch Umsetzung von handelsüblichen Polyolen mit einem Überschuss an handelsüblichen Polyisocyanaten, wobei das mittlere Molekulargewicht von A üblicherweise im Bereich von 500 bis 100000 g/mol liegt, und A mindestens n Urethangruppen enthält. Insbesondere bedeutet A einen Rest der Formel (III)

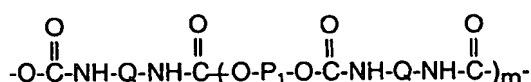


(III)

wobei Q für einen aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht, welcher insbesondere ein Polyisocyanat, speziell bevorzugt ein handelsübliches Diisocyanat, nach Abspaltung von zwei oder mehr Isocyanatgruppen darstellt, und

P für einen Rest steht, welcher ein Polyoxyalkylen-Polyol oder ein Polyalkyldien-Polyol, insbesondere ein handelsübliches Polyol, nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen darstellt,

X einen Rest der Formel (IV) bedeutet



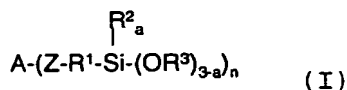
(IV)

wobei m unabhängig von einander 0 bis 5 bedeutet und wobei Q die obengenannte Bedeutung hat und wobei $\text{P}_1 = \text{P}$ ist oder $\text{P}(\text{X})_{\text{u}}$ bedeutet, mit der Massgabe, dass maximal ein P_1 gleich $\text{P}(\text{X})_{\text{u}}$ ist und wobei $u = 1$ oder 2 ist.

[0023] Werden die oben genannten Bedingungen eingehalten, entstehen Klebstoffe, welche geeignet sind für das dichtende Verkleben von Bauteilen, welche zumindest teilweise aus Metall bestehen, wie z.B. in der Automobilindustrie. Die Klebstoffe weisen gute mechanische Eigenschaften, einen hohen elektrischen Durchgangswiderstand, gute Applizierbarkeit und vernünftige Rohstoffkosten auf. Sie sind gut applizierbar (d.h. sie weisen eine Auspresskraft von höchstens 2000 N auf), sie haben eine Zugfestigkeit von mindestens 4.5 MPa, eine Bruchdehnung von mindestens 250%, und sie haben einen elektrischen Durchgangswiderstand von mindestens 10^8 Ohm cm.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0024] Ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemässen Klebstoffzusammensetzungen ist das silanvernetzende Polyurethan Polymer, das aufgebaut ist nach der folgenden Formel (I):



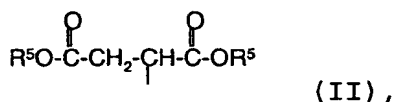
wobei R^1 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, linear oder verzweigt, steht,

R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht,

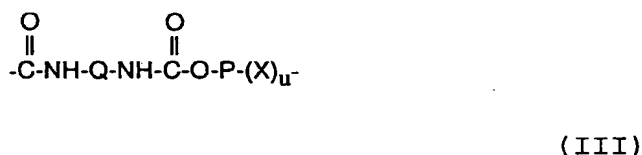
a für 0 oder 1 steht,

Z für einen Schwefel oder ein NR^4 steht, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen organischen Rest steht, beispielsweise eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, oder eine Verbindung mit Estergruppen wie beispielsweise eine Gruppierung der Formel (II)



wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht,
 n eine Zahl von 2 bis 4 bedeutet,
 und A für einen Rest eines Polyurethan-Prepolymers mit der Funktionalität n steht.

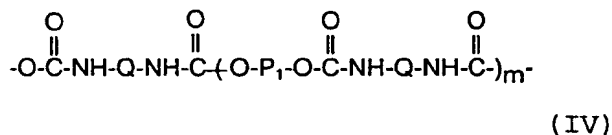
[0025] Vorzugsweise steht A für einen Polyurethanrest, der erhältlich ist durch Umsetzung von handelsüblichen Polyolen mit einem Überschuss an handelsüblichen Polyisocyanaten, wobei das mittlere Molekulargewicht von A üblicherweise im Bereich von 500 bis 100000 g/mol liegt, und A mindestens n Urethangruppen enthält. Insbesondere bedeutet A einen Rest der Formel (III)



wobei Q für einen aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht, welcher insbesondere ein Polyisocyanat, speziell bevorzugt ein handelsübliches Diisocyanat, nach Abspaltung von zwei oder mehr Isocyanatgruppen darstellt, und

P für einen Rest steht, welcher ein Polyoxyalkylen-Polyol oder ein Polyalkyldien-Polyol, insbesondere ein handelsübliches Polyol, nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen darstellt,

X einen Rest der Formel (IV) bedeutet

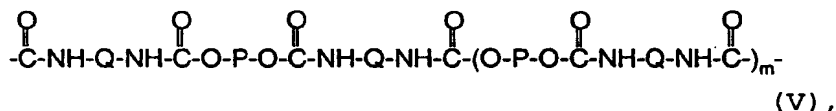


wobei m unabhängig von einander 0 bis 5 bedeuten und wobei

Q die oben angegebene Bedeutung hat und wobei

P_1 gleich P ist oder $\text{P}(\text{X})_u$ bedeutet, mit der Massgabe, dass maximal ein P_1 gleich $\text{P}(\text{X})_u$ ist, und wobei $u = 1$ oder 2 ist.

[0026] Im bevorzugten Fall von $n = 2$ lässt sich der Rest A mit der Formel (V) darstellen:



wobei Q für einen Rest steht, welcher ein Diisocyanat, insbesondere ein handelsübliches Diisocyanat, nach Abspaltung der beiden Isocyanatgruppen darstellt, und P für einen Rest steht, welcher ein Polyol, insbesondere ein handelsübliches Polyol, nach Abspaltung der beiden OH-Gruppen darstellt, und $m = 0$ bis 5 ist.

[0027] Bevorzugte Polyisocyanate sind Diisocyanate. Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Isocyanate erwähnt:

2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Tri-

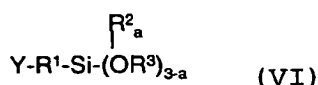
methyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat, die Isomeren des 4,4'-oder 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanates, Polymere oder Oligomere dieser Isocyanate, sowie Mischungen aus zwei oder mehr der angegebenen Isocyanate.

[0028] Polyole, die nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen den Rest P ergeben, sind vorzugsweise die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Rohstoffe oder Mischungen davon:

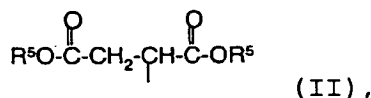
[0029] Polyetherpolyole, welche das Polymerisationsprodukt aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder Mischungen davon sind, oder hydroxyterminierte Polybutadienpolymere. Die Polyole weisen im allgemeinen eine OH-Funktionalität von 1.8 bis 3 und ein Molekulargewicht von 500 bis 20000 g/mol auf. Zusätzlich zu den genannten Polyolen können bei der Herstellung Verbindungen mit zwei oder mehr OH-Gruppen als Kettenverlängerer oder Vernetzer mitverwendet werden, so dass deren Reste ebenfalls zu P beitragen können. Als Beispiele seien 1,4-Butandiol oder Trimethylolpropan genannt.

[0030] Die erfindungsgemäss eingesetzten silanterminierten Prepolymere können hergestellt werden, indem - in einem ersten Schritt - Polyole mit einem Ueberschuss Polyisocyanat umgesetzt werden, sodass ein Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht. Diese Isocyanat-Endgruppen werden anschliessend mit einem organofunktionellen Silan, welches eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthält, umgesetzt.

[0031] Als organofunktionelle Silane sind Verbindungen mit der Formel (VI)

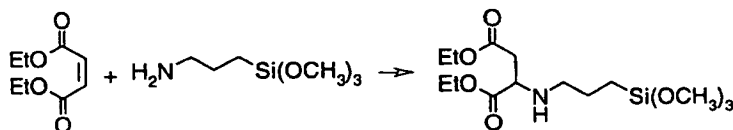


geeignet, wobei R^1 , R^2 , R^3 und a die oben beschriebene Bedeutung haben, und Y für -SH oder -NH₂ oder -NHR⁴ steht, und R^4 ebenfalls die oben beschriebene Bedeutung hat. Besonders geeignet ist ein Aminosilan, welches als R^4 die folgende Gruppierung (II) aufweist



wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht.

[0032] Solche organofunktionellen Silane können aus dem entsprechenden Maleinsäure- oder Fumarsäure-Diester und einem Aminosilan mit $\text{Y} = -\text{NH}_2$ durch eine Additionsreaktion an die Doppelbindung hergestellt werden. Als Beispiel einer solchen organofunktionellen Silanverbindung sei die folgende genannt, hergestellt aus Maleinsäurediethylester und γ -Aminopropyltrimethoxysilan:



[0033] Als Polyole können die bereits oben als "Lieferanten" des Restes P genannten, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Rohstoffe oder Mischungen davon eingesetzt werden.

[0034] Als Polyisocyanate zur Herstellung eines solchen Prepolymers kommen die ebenfalls bereits oben als "Lieferanten" des Restes Q genannten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül in Frage.

[0035] Die Herstellung kann dadurch erfolgen, dass die Polyol- und die Isocyanatkomponente mit üblichen Verfahren, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, umgesetzt werden, wobei die Isocyanatkomponente im Ueberschuss eingesetzt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht das erwähnte Polyurethan Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen. Dieses wird anschliessend umgesetzt mit dem beschriebenen isocyanatreaktiven organofunktionellen Silan, wobei das erwähnte silanendständige Polyurethan Prepolymer gebildet wird. Das organofunktionelle Silan wird dabei stöchiometrisch oder in einem leichten Ueberschuss im Verhältnis zu

den Isocyanatgruppen eingesetzt.

[0036] Als das unter b) beschriebene feinteilige beschichtete Calciumcarbonat eignen sich insbesondere Calciumcarbonate, die mit Fettsäuren, wie beispielsweise Stearaten, oberflächenbeschichtet sind und die eine mittlere Teilchengröße von 0.05 bis 1 Mikron aufweisen. Der Gehalt an organischer Substanz bewegt sich zwischen 0.9 und 5% Gewichtsanteilen. Speziell geeignete Typen sind beispielsweise Winnofil SP und Winnofil SPT von ICI oder Socal U1S2 von Solvay. Die Dichte dieser Materialien liegt bei ca. 2.6 bis 2.7 g/ml.

[0037] Bei dem unter c) genannten Russ, handelt es sich vorzugsweise um einen Typ mit einer grossen Oberfläche und mit einer Dichte von ca. 1.8 g/ml,

[0038] Geeignet sind alle möglichen Russtypen, sofern sie vor dem Einmischen ins Prepolymer getrocknet wurden. Zur Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit können oxidierte oder teiloxydierte Russtypen eingesetzt werden, wobei diese teurer sind und deshalb - um ein nicht zu teures, marktaugliches Produkt zu erhalten - nur beschränkt einsetzbar sind.

[0039] Damit auch bei Verwendung von nicht oxidiertem Russ ein Produkt erhältlich ist, das die geforderten, oben genannten Eigenschaften erfüllt, sind die Mengenverhältnisse wesentlich. Deshalb kommen vorzugsweise auf 100 g Polymer a) 20 bis 50 ml Füllstoffe b) + c), und das Volumen-Verhältnis von b) zu c) liegt zwischen 70/30 und 30/70.

[0040] Neben diesen notwendigerweise anwesenden Komponenten kann der erfindungsgemässe Klebstoff einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthalten:

[0041] Weichmacher, beispielsweise organische Ester, z.B. Phthalate wie Dioctylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate wie zum Beispiel Dioctyladipat, Polybutene oder andere, gegenüber Silanen nicht reaktive Verbindungen, Lösemittel, weitere anorganische oder organische Füllstoffe wie z.B. andere Calciumcarbonate, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Fasern, z.B. aus Polyethylen, Pigmente, Verdickungsmittel, z.B. Harnstoffverbindungen oder Polyamidwaxse, Stabilisatoren gegen Wärme oder UV, Haftvermittler, z.B. Aminosilane oder Epoxysilane, insbesondere $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ oder $\text{NH}-[(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2$, Trocknungsmittel, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Katalysatoren, beispielsweise Aminverbindungen wie z.B. Isophorondiamin oder Jeffamine, oder Organozinverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat oder andere in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren, sowie weitere in Polyurethan Dicht- und Klebstoffen üblicherweise eingesetzte Substanzen.

[0042] Gegenüber den silanvernetzenden Polyurethan-Prepolymeren weisen die Klebstoffe der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, dass sie isocyanatfrei sind und sich dank der erfindungsgemässen Kombination eines speziellen silanvernetzenden Polyurethan-Prepolymers, Russ und feinteiligem beschichtetem Calciumcarbonat für Anwendungen eignen bei denen gleichzeitig Zugfestigkeiten von mehr als 4.5 MPa, Bruchdehnungen von mehr als 250%, ein elektrischer Durchgangswiderstand von mehr als 10^8 Ohm cm und eine gute Applizierbarkeit gefordert sind. Solche Applikationen sind beispielsweise das Abdichten und Verkleben von metallischen Bauteilen, insbesondere das flexible Verkleben. Die erfindungsgemässen Klebstoffe sind somit einerseits geeignet für die Bus-, LKW und Schienenfahrzeugherstellung, und andererseits können sogar die Anforderungen an Montageklebstoffe in der Automobilindustrie erfüllt werden.

[0043] Die Erfindung wird in der Folge anhand von Beispielen näher erläutert, die diese aber in keiner Weise einschränken sollen.

Beispiele:

[0044]

Verwendete Ausgangsmaterialien:	
Polyol PPG 12000	Acclaim 12200 von Bayer
Weichmacher	Diisodecylphthalat, z.B. von BASF
feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat	Socal U1S2 von Solvay
Russ	Printex 60 von Degussa Hüls
Katalysatorlösung	90 Gewichtsteile Diisodecylphthalat 10 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat

Beschreibung der Prüfmethoden:

[0045] Die Auspresskraft wurde ermittelt an Aluminiumkartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm, wobei der Klebstoff an der Kartuschenspitze durch eine Öffnung von 5 mm gepresst wurde. Das Auspressen erfolgte durch eine

EP 1 256 595 A1

Zugprüfmaschine unter Aufnahme der erforderlichen Kraft, mit einer Geschwindigkeit von 60 mm/min.

[0046] Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung wurden bestimmt an ausgehärteten Filmen in einer Schichtdicke von ca. 3 mm nach DIN 53504 (S2).

[0047] Der elektrische Durchgangswiderstand wurde gemessen bei 1000 V an ausgehärteten Filmen in einer Schichtdicke von ca. 3 mm nach DIN 53482.

Beispiel 1:

[0048] N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäurediethylester (Maleinsäureester-Aminosilan-Addukt)

[0049] 509.9 g γ -Aminopropyltrimethoxysilan wurden vorgelegt. Unter gutem Rühren wurden bei Raumtemperatur anschliessend langsam 490.1 g Maleinsäurediethylester tropfenweise zugegeben. Der Temperaturanstieg, bedingt durch die exotherme Reaktion, wurde durch Kühlung in einem Wasserbad bei 30°C gestoppt. Die Mischung wurde anschliessend während 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis die Umsetzung abgeschlossen war.

Beispiel 2:

[0050] Silanterminiertes Polyurethan Prepolymer 1000g Polyol PPG 12000, 78.7 g Isophorondiisocyanat und 0.13 g Dibutylzinndilaurat wurden unter stetigem Rühren auf 90°C aufgeheizt und auf dieser Temperatur belassen, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen einen Wert von 0.7% erreichte. Anschliessend wurden 63.2 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäurediethylester aus Beispiel 1 eingemischt und die Mischung wurde während ca. 4 Stunden bei 90°C gerührt, bis kein freies Isocyanat mittels IR-Spektroskopie mehr nachgewiesen werden konnte. Anschliessend wurden zum Auffangen von Restfeuchtigkeit 0.4 g Silan A-171 eingemischt, das Prepolymer auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt.

Beispiele 3 bis 7: Erfindungsgemässe Klebstoffe

[0051] Die Inhaltsstoffe der einzelnen Beispiele wurden der Reihe nach gemäss Tabelle 1 in einem geeigneten Vakuummischer, z.B. Planimax von Molteni, homogen vermischt. In einem ersten Schritt wurden das Prepolymer, der Weichmacher und die Füllstoffe homogenisiert, anschliessend wurden die zusätzlichen Silane und die Katalysatorlösung eingemischt. Die fertigen Klebstoffe wurden in luftdichte Kartuschen abgefüllt.

Beispiele 8 bis 11: Klebstoffe ausserhalb des erfindungsgemässen Bereichs

[0052] Das Vorgehen zur Herstellung ist dasselbe wie für die Beispiele 3 bis 7.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der Klebstoffe (Gewichtsteile)									
Beispiel:	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Prepolymer aus Beispiel 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Weichmacher	35	35	35	35	35	35	35	35	35
feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat	31.2	62.4	52	41.6	78	104	78	26	0
Russ	32.4	28.8	36	43.2	36	0	18	54	72
Vinyltrimethoxysilan	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Katalysatorlösung	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

Tabelle 2:

Füllgrad der Klebstoffe pro 100 g Polymer									
Beispiel:	3	4	5	6	7	8	9	10	11
gesamtes Füllstoffvolumen	30 ml	40 ml	40 ml	40 ml	50 ml	40ml	40ml	40 ml	40ml

EP 1 256 595 A1

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Füllgrad der Klebstoffe pro 100 g Polymer									
Beispiel:	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Verhältnis Calciumcarbonat / Russ (in Volumen)	40/60	60/40	50/50	40/60	60/40	100/0	75/25	25/75	0/100
erfindungsgemäße Zusammensetzung:	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein

Tabelle 3: Eigenschaften der Klebstoffe

Beispiel:	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Auspresskraft [N]	660	870	1100	1640	2000	240	510	3000	7000
Zugfestigkeit [MPa]	5.9	4.8	5.5	4.5	4.9	1.8	3.3	4.8	6.3
Bruchdehnung [%]	300	280	300	250	250	330	310	160	150
elektrischer Durchgangswiderstand [Ohm cm]	4.3×10^{10}	3.1×10^{10}	2.7×10^{10}	1.2×10^{10}	3.0×10^{11}	1.3×10^{11}	1.3×10^{11}	1.4×10^7	3.2×10^5

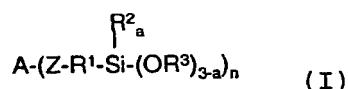
[0053] Die erfindungsgemässen Klebstoffe der Beispiele 3 bis 7 erfüllen die geforderten Eigenschaften, d.h. sie weisen eine Zugfestigkeit von mindestens 4.5 MPa, eine Bruchdehnung von mindestens 250%, einen elektrischen Durchgangswiderstand von mindestens 10^8 Ohm cm und eine Auspresskraft von höchstens 2000 N auf.

[0054] Die Klebstoffe aus den Beispielen 8 bis 11, welche ausserhalb des erfindungsgemässen Bereiches liegen, erfüllen nicht alle geforderten Eigenschaften. Die Beispiele 8 und 9, welche keinen oder nur einen geringen Anteil Russ enthalten, weisen zuwenig Zugfestigkeit auf. Die Beispiele 10 und 11, welche nur einen geringen Anteil oder gar kein feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat enthalten, weisen eine zu hohe Auspresskraft, eine zu geringe Bruchdehnung und einen zu tiefen elektrischen Durchgangswiderstand auf.

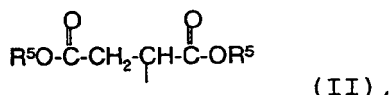
Patentansprüche

1. Klebstoffzusammensetzung enthaltend mindestens ein silanvernetzendes Polymer, feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat und Russ, **dadurch gekennzeichnet, dass**

a) das mindestens eine silanvernetzende Polyurethan Polymer aufgebaut ist nach der folgenden Formel (I) :



wobei R^1 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, linear oder verzweigt, steht,
 R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,
 R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht,
 a für 0 oder 1 steht,
 Z für einen Schwefel oder ein NR^4 steht, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen organischen Rest steht, beispielsweise eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, oder eine Verbindung mit Estergruppen wie beispielsweise eine Gruppierung der Formel (II)



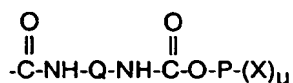
wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht,
 n eine Zahl von 2 bis 4 bedeutet,
und A für einen Rest eines Polyurethan-Prepolymers mit der Funktionalität n steht,

b) das feinteilige beschichtete Calciumcarbonat ein mit Fettsäure, insbesondere Stearat, beschichtetes Calciumcarbonat, mit einer Teilchengrösse von 0.05 bis 1 Mikron und mit einer Dichte von ca. 2.6 - 2.7 g/ml ist, und

c) der Russ eine Dichte von ca. 1.8 g/ml, insbesondere Russ mit einer grossen Oberfläche, ist,

wobei auf 100 g Polymer a) 20 bis 50 ml Füllstoffe b) + c) vorhanden sind, und das Volumen-Verhältnis von b) zu c) zwischen 70/30 und 30/70 liegt.

2. Die Klebstoffzusammensetzung gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** A für einen Polyurethanrest steht, der erhältlich ist durch Umsetzung von handelsüblichen Polyolen mit einem Überschuss an handelsüblichen Polyisocyanaten, wobei das mittlere Molekulargewicht von A üblicherweise im Bereich von 500 bis 100000 g/mol liegt, und A mindestens n Urethangruppen enthält.
3. Die Klebstoffzusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** A einen Rest der Formel (III)



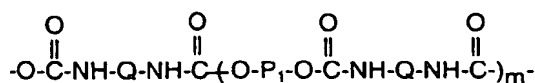
(III)

bedeutet,

wobei Q für einen aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht, welcher insbesondere ein Polyisocyanat, speziell bevorzugt ein handelsübliches Diisocyanat, nach Abspaltung von zwei oder mehr Isocyanatgruppen darstellt, und

P für einen Rest steht, welcher ein Polyoxyalkylen-Polyol oder ein Polyalkyldien-Polyol, insbesondere ein handelsübliches Polyol, nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen darstellt,

X einen Rest der Formel (IV) bedeutet



(IV)

wobei m unabhängig von einander 0 bis 5 bedeuten und wobei

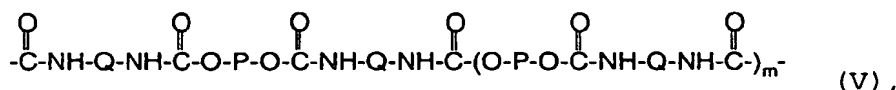
Q die oben angegebene Bedeutung hat und wobei

P₁ gleich P ist oder P(X)_u bedeutet, mit der Massgabe, dass maximal ein P₁ gleich P(X)_u ist und wobei

u = 1 oder 2 ist und wobei

das mittlere Molekulargewicht von A vorzugsweise im Bereich von 500 bis 100000 g/mol liegt,

4. Die Klebstoff gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest A eine Funktionalität n = 2 aufweist und sich durch Formel (V) darstellen lässt



wobei Q für einen Rest steht, welcher ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Polyisocyanat nach Abspaltung von mindestens 2 Isocyanatgruppen, insbesondere ein Diisocyanat, nach Abspaltung beider Isocyanatgruppen darstellt, und

P für einen Rest steht, welcher ein Polyalkyldien- oder Polyoxyalkylen-Polyol nach Abspaltung von mindestens 2 der OH-Gruppen, insbesondere ein Diol, nach Abspaltung beider OH-Gruppen, darstellt, und

m = 0 bis 5 ist.

5. Klebstoff gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Q der Rest ist, der nach Abspaltung von 2 Isocyanatgruppen aus einem der Isocyanate aus der folgenden Gruppe zurückbleibt:

2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylenendiisocyanat, 1,6-Hexamethylenendiisocyanat, m- und p-Tetramethylxylylenendiisocyanat, die Isomeren des 4,4'-oder 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanates, Polymere oder Oligomere dieser Isocyanate, sowie Mischungen aus zwei oder mehr der angegebenen Isocyanate.

6. Klebstoff gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** P der Rest ist, der nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen aus einem Polyol aus der folgenden Gruppe zurückbleibt:

Polyetherpolyole, welche das Polymerisationsprodukt aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder Mischungen davon sind, oder hydroxyterminierte Polybutadienpolymere, insbesondere Polyole mit einer

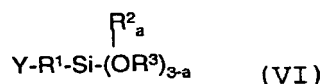
OH-Funktionalität von 1.8 bis 3 und einem Molekulargewicht von 500 bis 20000 g/mol.

7. Klebstoff gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zudem einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:

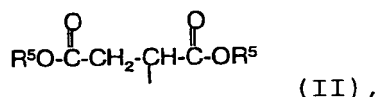
Weichmacher, insbesondere organische Ester und Polybutene, Lösemittel, weitere anorganische oder organische Füllstoffe, wie z.B. andere Calciumcarbonate, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Fasern, Pigmente, Verdickungsmittel, Stabilisatoren gegen Wärme oder UV, Haftvermittler, Trocknungsmittel, Katalysatoren.

8. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine silanterminierte Polyurethan-Prepolymer hergestellt wird, indem - in einem ersten Schritt - Polyole mit einem Ueberschuss Polyisocyanat umgesetzt werden, sodass ein Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht, und dass diese Isocyanat-Endgruppen anschliessend mit mindestens einem organofunktionellen Silan, welches eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthält, umgesetzt werden, worauf das so erhaltene Prepolymer anschliessend mit zuvor getrocknetem Russ und zuvor getrocknetem, feinteiligem, beschichtetem Calciumcarbonat unter Feuchtigkeitsausschluss gemischt wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organofunktionelle Silan eine Verbindung mit der Formel (VI)



ist, wobei R^1 , R^2 , R^3 und a die oben beschriebene Bedeutung haben, und Y für $-\text{SH}$ oder $-\text{NH}_2$ oder $-\text{NHR}^4$ steht, und R^4 ebenfalls die oben beschriebene Bedeutung hat, insbesondere Aminosilan, welches als R^4 die folgende Gruppierung aufweist



wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht.

10. Verfahren gemäss Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol- und das Isocyanat bei Temperaturen von 50 bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, umgesetzt werden, wobei die Isocyanatkomponente im Ueberschuss eingesetzt wird, und wobei dieses Polyurethan-Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen anschliessend mit dem organofunktionellen Silan stöchiometrisch oder in einem leichten Ueberschuss umgesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 1158

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DE 199 23 300 A (BAYER AG) 23. November 2000 (2000-11-23) * Seite 2, Zeile 17 - Seite 4, Zeile 39; Beispiel 3 *	1-10	C08G18/10 C09J175/04 C08K3/04 C08K3/26
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 15, 6. April 2001 (2001-04-06) & JP 2000 351894 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 19. Dezember 2000 (2000-12-19) * Zusammenfassung *	1-10	
A	--- US 5 756 751 A (LIMBECK GOETZ ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) * Beispiel 39 * * Spalte 7, Zeile 45 - Spalte 8, Zeile 29 * * Spalte 2, Zeile 22 - Spalte 3, Zeile 10 * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C08K C09J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		10. Oktober 2001	Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 1158

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19923300 A	23-11-2000	DE 19923300 A1	23-11-2000
		AU 4918100 A	12-12-2000
		WO 0071595 A1	30-11-2000
JP 2000351894 A	19-12-2000	KEINE	
US 5756751 A	26-05-1998	DE 19619538 A1	20-11-1997
		BR 9703158 A	15-09-1998
		CA 2205106 A1	15-11-1997
		CN 1170009 A	14-01-1998
		CZ 9701478 A3	17-12-1997
		EP 0807649 A1	19-11-1997
		HU 9700897 A2	28-05-1999
		JP 10053637 A	24-02-1998
		PL 319935 A1	24-11-1997

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82